Über Bildung, Konstitution und Umwandlung der α-Oxolactone

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

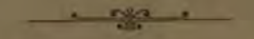
DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

ALFRED PH. BRAUN

RAUDNITZ A./ELBE (BÖHMEN).



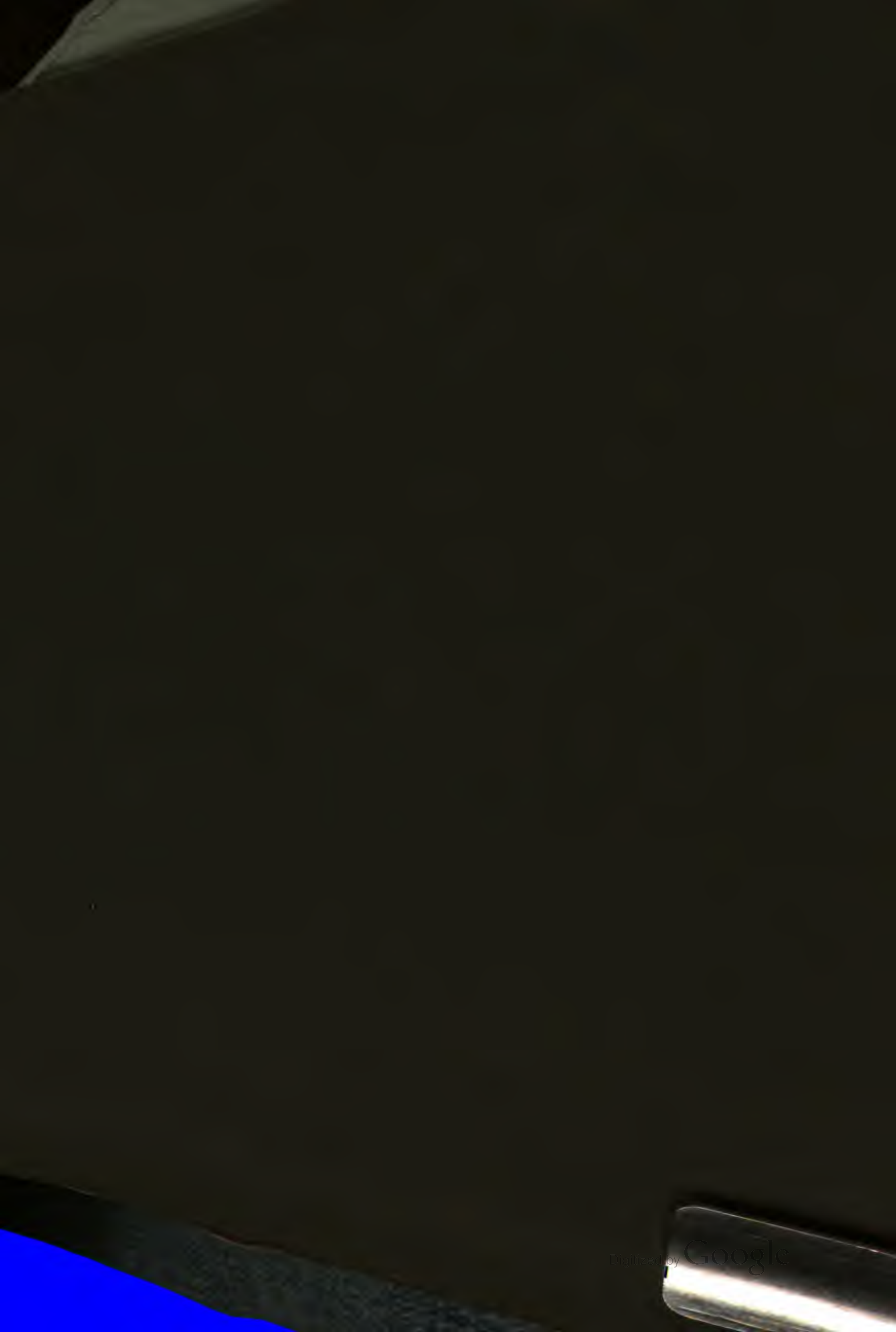


BASEL

Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21

1903





Über Bildung, Konstitution und Umwandlung der α Oxolactone

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

ALFRED PH. BRAUN

RAUDNITZ A./ELBE (BÖHMEN).



BASEL
Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21
1903.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut des Herrn Professor Dr. Erlenmeyer und Privatdozenten Dr. Kreutz (in Strassburg i./E.) ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor *Erlenmeyer* für den mir in reichlichem Masse geleisteten Beistand meinen besten Dank auszusprechen.

MEINEN TEUEREN ELTERN UND MEINER

LIEBEN SCHWESTER MARIE

GEWIDMET

DER VERFASSER.

Theoretischer Teil.

Während die homologen Fettsäuren nur mit ihrem α Kohlenstoffatom mit Aldehyden in Kondensation gebracht werden können, gelingt es bei den α Ketonsäuren, die in β Stellung befindliche CH_2 Gruppe mit Aldehyden zu kondensieren.

Die erste Kondensation dieser Art wurde von *Claisen* und *Claparède*[1] bei der Brenztraubensäure ausgeführt und als Reaktionsprodukt die Cinnamylameisensäure

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - COOH$$

erhalten. Man hat auch hier wie bei allen Kondensationen, welche zu einer Äthylenverbindung führen als Zwischenprodukt ein Adolkondensationsprodukt der Formel

$$C_6H_5 - CHOH - CH_2 - CO - COOH$$

anzunehmen.

Ein solches Produkt sollte nun als γ Hydroxysäure der Lactonbildung fähig sein:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHOH - CH_2 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\; CO \\ \qquad\quad / \\ HOCO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH - CH_2 \\ | \qquad\; | \\ O \qquad CO \\ \;\backslash \quad / \\ \;\; CO \end{array}$$

Nachdem aber von *Claisen* gezeigt wurde, dass die entstehende Säure eine ungesättigte Säure ist, muss man daraus schliessen, dass in diesem Falle die zweite Möglichkeit der Wasserabspaltung

$$C_6H_5 - CHOH - CH_2 - CO - COOH = C_6H_5 - CH = CH - CO - COOH$$

bevorzugt wird.

---

[1]) B. B. 14. 2472 b.

Es handelte sich nun um die Frage: Bilden sich bei der Kondensation aller α Ketonsäuren mit Aldehyden ungesättigte Säuren?

In diesem Falle musste man annehmen, dass die Säuren mit der Gruppe

$$R - CHOH - CH_2 - CO - COOH$$

in ihrer Reaktionsweise sich abweichend verhielten von den übrigen γ Hydroxysäuren, die alle leicht in Lactone übergehen.

Die Untersuchungen von *Erlenmeyer* und Schülern zeigten gar bald, dass wohl nur die aus Brenztraubensäure und Benzaldehyd entstehende α Oxo γ hydroxysäure eine Ausnahme machte, während andere α Ketonsäuren mit aromatischen Aldehyden kondensiert tatsächlich α Oxo γ Lactone der allgemeinen Formel

```
 R      R
 |      |
 CH ——— CH
 |      |
 CO     O
   \   /
    CO
```

ergaben.

Die Untersuchungen von *Erlenmeyer* zeigten weiter, dass auch die Kondensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure nicht einheitlich verläuft, dass bei derselben vielmehr neben der Cinnamylameisensäure auch α Oxolactone gebildet werden.

Und zwar die beiden folgenden:

```
C6H5 — CH = C — CH — C6H5
            |    |
            CO   O
              \ /
              CO
```

und

```
                       C6H5        C6H5
                        |           |
C6H5 — CH               CH          CH
          \\           /   \       /   \
            C              CH           O
            |                           |
      HOC — CO             CO ———————— CO.
```

Ganz einheitlich dagegen verläuft die Kondensation von Phenylbrenztraubensäure mit Benzaldehyd, welche zu dem folgenden α Oxolacton führt:

$$\begin{array}{ccccccc} C_6H_5 & - & CH & - & CH & - & C_6H_5 \\ & & | & & | & & \\ & & CO & & O & & \\ & & \diagdown & & \diagup & & \\ & & & CO & & & \end{array} .$$

Dieses als das nächst höhere homologe α Oxolacton, welches sich unter Kohlensäure-Entwicklung aus der Phenylbrenztraubensäure allein bildet,

$$\begin{array}{ccccccccc} C_6H_5 & - & CH & - & CH & - & CH_2 & & C_6H_5 \\ & & | & & | & & & & \\ & & CO & & O & & & & \\ & & \diagdown & & \diagup & & & & \\ & & & CO & & & & & \end{array}$$

beide zeigen ausgesprochen die Eigenschaften einer schwachen Säure, indem sie bei geschlossenem Lactonring Salze bilden. Die Natriumsalze reagieren alkalisch, lösen sich in Alkohol und lassen sich mit Benzolchlorid umsetzen teilweise auch mit Halogenalkylen. Mit Eisenchlorid geben sie gefärbte Salze wie die Phenylbrenztraubensäure, woraus der Schluss zu ziehen ist, dass sie den Rest der Phenylbrenztraubensäure

$$\begin{array}{ccccccc} C_6H_5 & - & CH & - & CO & - & CO \\ & & | & & \diagdown & & \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{ccccccc} C_6H_5 & - & C & = & C & - & CO \\ & & | & & | & & | \\ & & & & OH & & \end{array}$$

noch enthalten müssen, und dass sie nicht durch die isomeren Formeln

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C = CH - C_6H_5 \\ \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C = CH - CH_2 - C_6H_5 \\ | \\ CO \\ \\ COOH \end{array}$$

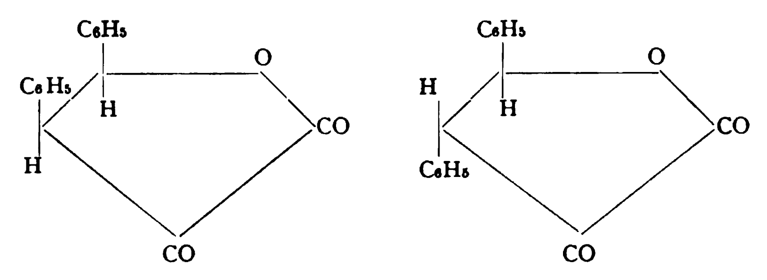
ausgedrückt werden können.

Da sie sich ausserdem durch Erwärmen mit Acetanhydrid sehr leicht in die Acetylverbindung verwandeln, so war es wahrscheinlich, dass diese α Oxolactone in den tautomeren Formeln

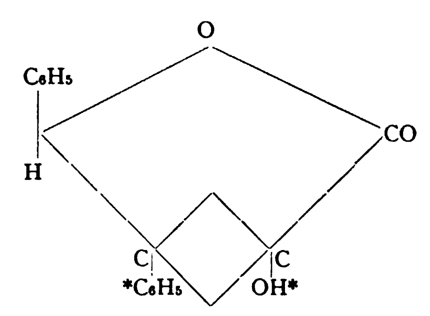
$$\begin{array}{ccccc} & C_6H_5 & & C_6H_5 & \\ & | & & | & \\ & C & ——— & CH & \\ & \| & & | & \\ HO & C & & O & \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & CO & & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{cccccccc} & C_6H_5 & & & & & & \\ & | & & & & & & \\ & C & - & CH & - & CH_2 & - & C_6H_5 \\ & \| & & | & & & & \\ HO & C & & O & & & & \\ & \diagdown & & \diagup & & & & \\ & & CO & & & & & \end{array}$$

zu reagieren imstande sind, womit auch die Tatsache in Übereinstimmung stand, dass die erhaltenen Benzoyl, Acetyl, Methyl und Benzylverbindungen niedriger schmelzen als die Ausgangskörper, so dass diesen Derivaten wahrscheinlich die tautomeren Formeln zukommen.

Bei Annahme der Ketonformel enthalten die α Oxolactone zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und sollten daher nach der Theorie zwei racemische Modifikationen existieren



Bei Annahme der Enolformel dagegen besitzen die Oxolactone nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und es kann somit nur eine racemische Modifikation geben



In dieser Formel liegen wie mit Hilfe des Modelles leicht zu erkennen, die Gruppen $*C_6H_5$ und $OH*$ in der Ebene des Lactonringes. Nach den bisherigen Untersuchungen treten die aus der Phenylbrenztraubensäure durch Kondensation mit Aldehyden erhaltenen α Oxolactone nur in einer Modifikation auf. Doch lässt sich daraus kein Schluss ziehen auf die eine oder andere Formel, da bei dem Aufbau von Molekülen mit zwei oder mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen, worauf *Erlenmeyer jun.* zuerst hingewiesen hat, eine merkwürdige Selektion stattfindet unter den

der Theorie nach denkbaren Formen. So hat *Fittig* bei seinen umfangreichen Untersuchungen über die Paraconsäuren, die wie hier die Oxolactone zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, die gleichzeitig durch die Kondensation entstehen, stets nur eine racemische Form beobachtet, obwohl der Theorie nach zwei existieren müssen. Von der Phenylparaconsäure konnte neuerdings *Breslauer*[1]) und *Fichter*[2]) zeigen, dass sie sich unter bestimmten Bedingungen in die zweite racemische Phenylparaconsäure verwandeln lässt.

Erlenmeyer jun.[3]) beobachtete dagegen bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Glycocol einerseits und mit Benzylamin andererseits die Bildung der zwei der Theorie nach denkbaren Phenylserine und der Diphenyloxaethylaminbasen, woraus sich ergibt, dass unter Umständen auch beide denkbaren Modifikationen bei der Kondensation erhalten werden können.

Es war daher von grösstem Interesse, als *Erlenmeyer*[4]) in Gemeinschaft mit *Fedorowsky* zwei stereoisomere α Oxolactone auffand, die allerdings nicht durch Kondensation, sondern durch Addition von Wasserstoff an das α Oxo β. Benzyliden γ Phenylbutyrolacton entstehen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH = C \text{———} \overset{*}{C}H - C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\; CO \qquad O \\ \qquad\qquad\quad \diagdown \quad \diagup \\ \qquad\qquad\quad\;\; CO \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 - \overset{*}{C}H_2 \text{——} \overset{*}{C}H - C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\; CO \qquad O \\ \qquad\qquad\quad \diagdown \quad \diagup \\ \qquad\qquad\quad\;\; CO \end{array}$$

Das ungesättigte Lacton enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, muss also aus einem + und einem — Molekül bestehen. Durch Addition von Wasserstoff (H_2) an die Doppelbindung entsteht ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom und da die Addition bei jedem + und jedem — Molekül in zweierlei Weise stattfinden kann, so ist es leicht verständlich, dass hier alle denkbaren vier aktiven Formen entstehen können, die sich zu zwei racemischen Modifikationen vereinigen und als solche abgeschieden werden.

---

1) Inaugural-Diss. Strassburg 1902.

2) B B. 33. 1453.

3) B. B. 30. 1527 und Ann. 307, 70.

4) B. B. 32. 1450 (1899).

In diesem Falle erscheint es unzweifelhaft, dass die beiden aufgefundenen Lactone stereoisomer und damit beide als echte Oxolactone aufzufassen sind und nicht etwa tautomer in dem folgendem Sinn:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH_2 - \underset{|}{CH} - \underset{|}{CH} - C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad CO \quad\quad O \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \diagdown \; CO \; \diagup \end{array}$$

und

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH_2 - \underset{\|}{C} - \underset{|}{CH} - C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad HOC \quad\quad O \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \diagdown \; CO \; \diagup \end{array}$$

Weiteres Interesse verdienen die Reduktionsprodukte der α Oxolactone sowohl in stereochemischer als besonders wegen der Umlagerungsreaktionen, welche diese Körper zeigen.

Die Reduktion liefert verschiedene Körper, je nachdem ob sie mit Natriumamalgam und Wasser oder mit Zinkstaub und Eisessig ausgeführt wird.

Im ersteren Falle entstehen α. γ Dihydroxysäuren, die beim Ansäuren der alkalischen Lösung mit Salzsäure sich in Form von α Hydroxylactonen abscheiden; im andern Falle aber bilden sich β. γ ungesättigte α Hydroxysäuren.

In den bisher untersuchten Fällen zeigte es sich, dass die α Hydroxylactone in zwei stereoisomeren Formen auftreten, deren Entstehung, sowohl bei Zugrundelegung der Enol als der Ketoform leicht verständlich ist. Die ungesättigten Säuren dagegen treten nur in einer Form auf.

Wie nun die Untersuchungen von *Erlenmeyer* mit *Lux*[1]), *Reis*[2]), *Fedorowsky*[3]), *Lattermann*, *Kehren*[4]) und *Giloy*[5]) ergeben haben, verhalten sich die α Hydroxylactone sowohl bei der Behandlung mit Acetanhydrid und Schwefelsäure, als beim Kochen mit

---

[1]) B. B. 31. 2225 (1898).
[2]) Inaug.-Dissertation Univ. Basel (1902).
[3]) B. B. 32. 1450 (1899).
[4]) B B. 36. 919 (1903).
[5]) B. B. 35. 3767 (1902).

Salzsäure sehr verschieden. Die beiden von Lux beschriebenen *α* Hydroxylactone gehen sowohl bei der Behandlung mit Acetanhydrid und Schwefelsäure als beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in das von *Klingemann* zuerst dargestellte Diphenylcrotonlacton über, welches nach den neuesten Untersuchungen von *Thiele*[1]) die Formel

```
          C6 H5
          |
          CH———O
         /      |
C6 H5 · C       |
         \\     |
          CH———CO
```

besitzt. Seine Bildung lässt sich daher durch die folgende Wasserabspaltung erklären.

```
        C6H5                               C6 H5
        |                                  |
        CH———O                             CH———O
       /     |                            /     |
C6H5 — CH    |    — H2O = C6 H5 · C             |
       \     |                            \\    |
        CHOH—CO                            CH———CO
```

Bei weiterem Kochen wird dieses Lacton aufgespalten und unter gleichzeitiger Wanderung von Wasserstoff und Doppelbindung in die *γ* Ketonsäure in die Desylessigsäure verwandelt:

```
         C6H5                    C6H5                    C6H5
         |                       |                       |
         CHOH                    COH                     CO
        /          ——→          //          ——→         /
C6 H5 — C               C6H5 — C                C6H5 — CH
        \\                      \                       \
         CH — COOH               CH2 · COOH              CH2 COOH.
```

Bei den *α* Hydroxylactonen von *Reis*

```
      C6H5                              C6H5
      |                                 |
      CH ——— CH — CH2C6H5               CH ——— CH — CH2C6H5
OH \  |      |                     H \  |      |
     C       |                         C       |
      | \H   |                          | \OH  |
      CO ——— O                          CO ——— O
```

---

[1]) Ann. 319. 320, 144.

und *Fedorowsky*

$$\begin{array}{llll} & C_6H_5 & & \\ & CH_2 & & \\ & | & & \\ & CH & ——— & CH — C_6H_5 \\ OH\diagdown & | & & | \\ & C\diagdown & & | \\ & | \quad H & & | \\ & CO & ——— & O \end{array} \qquad \begin{array}{llll} & C_6H_5 & & \\ & BH_2 & & \\ & | & & \\ & CH & ——— & CH — C_6H_5 \\ H\diagdown & | & & | \\ & C\diagdown & & | \\ & | \quad OH & & | \\ & CO & ——— & O \end{array}$$

liess sich durch Kochen mit Salzsäure die gleiche Reaktion nicht durchführen. Die beiden stereoisomeren Hydroxylactone von *Reis* geben mit Acetanhydrid und Schwefelsäure die Acetylverbindung des höher schmelzenden Lactons. Auch beim Erhitzen war keine Wasserabspaltung zu erreichen. Das eine Hydroxylacton von Lattermann

$$\begin{array}{llll} & C_6H_5 & & \\ & | & & \\ & CH & — & CH — C_6H_4OCH_3 \\ OH\diagdown & | & & | \\ & CH & & | \\ & | & & | \\ & CO & — & O \end{array} \qquad \begin{array}{llll} & C_6H_5 & & \\ & | & & \\ & CH & ——— & CH — C_6H_4OCH_3 \\ H\diagdown & | & & | \\ & C\diagdown & & | \\ & | \quad OH & & | \\ & CO & ——— & O \end{array}$$

liess sich durch Salzsäure leicht in die γ Ketonsäure verwandeln; aber bei der Behandlung mit Acetanhydrid und Schwefelsäure war auch hier eine Acetylierung aber keine Wasserabspaltung zu erreichen.

Das Hydroxylacton von *Kehren*

$$\begin{array}{llll} & C_6H_5 & & \\ & | & & \\ & CH & ——— & CH — C_6H_4C_3H_7 \\ OH\diagdown & | & & | \\ & C\diagdown & & | \\ & | \quad H & & | \\ & CO & ——— & O \end{array}$$

endlich liess sich wie die von *Reis* und *Fedorowsky* ebenfalls nicht durch Kochen mit Salzsäure verändern. Alle diese Lactone enthalten die gemeinschaftliche Gruppe

$$\begin{array}{ccc} R & & R' \\ | & & | \\ CH & — & CH \\ & & | \\ CHOH & & O \\ & \diagdown CO \diagup & \end{array}$$

Die Unterschiede treten nur in den Radikalen hervor:

Im Falle Lux ist $R = R' = C_6H_5$.

Im Falle Reis ist $R = C_6H_5$; $R' = CH_2 \cdot C_6H_5$.

Im Falle Fedorowsky ist $R = CH_2 \cdot C_6H_5$; $R' = C_6H_5$.

Im Falle Latterman ist $R = C_6H_5$; $R' = C_6H_4OCH_3$.

Im Falle Kehren ist $R = C_6H_5$; $R' = C_6H_4C_3H_7$.

Es ist geradezu erstaunlich, wie gewaltig der Einfluss der so entfernt stehenden Radikale auf das Reaktionsvermögen der gemeinschaftlichen Gruppe ist.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass sich die α Hydroxylactone in zwei Klassen teilen; die einen, welche sich durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in die γ Ketonsäuren umlagern lassen, die anderen, welche durch Kochen mit Salzsäure unverändert bleiben.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ergaben alle bisher untersuchten α Oxolactone $\beta . \gamma$ ungesättigte Hydroxysäuren der Formel

```
R — CH = C — CHOH — COOH
         |
         R'
```

und diese waren in allen Fällen leicht durch Kochen mit Salzsäure umlagerungsfähig in die γ Ketonsäuren. Nach den Untersuchungen von *Kehren* im hiesigen Institut muss diese Umlagerung unabhängig betrachtet werden von der Umlagerung der α Hydroxylactone; sie erfolgt vielmehr in der folgenden Weise:

```
   R              R              R
   |              |              |
   CH             CHOH           CH —— O
   ||             |              |     |
R'C    ——>    R'C     ——>    R C     |
   |              ||             ||    |
   CHOH           CH             CH —— CO
   |              |
   COOH           COOH
```

Auf Anregung von Herrn Professor *Erlenmeyer jun.* habe ich die Untersuchung der Kondensation von Zimmtaldehyd, Furfurol und Piperonal mit Phenylbrenztraubensäure übernommen und bin dabei wiederum zu neuen von den bisherigen Befunden abweichenden Resultaten gelangt. Während *Reis* das Ketolacton $C_{17}H_{14}C_3$ und *Fedorowsky* die Lactone $C_{17}H_{12}O_3$ und zwei zu dem ersteren structurisomere Lactone der Formel $C_{17}H_{14}O_3$ untersucht hat, konnte

man bei der Kondensation der Phenylbrenztraubensäure mit Zimmtaldehyd ein Lacton der Formel $C_{18} H_{14} O_3$ und daraus durch Reduktion homologe Lactone der Formel $C_{18} H_{16} O_3$ erwarten.

Die Kondensation mit Zimmtaldehyd verlief aber so schlecht, dass ich trotz mancher Änderung in den Versuchsbedingungen nur soviel des Lactons $C_{18} H_{14} O_3$ erhielt, um es einigermassen charakterisieren zu können.

Die Kondensation mit Furfurol lieferte eine schwarze kohlige Masse und kein Oxolacton. Erst bei der Kondensation mit Piperonal bin ich zu greifbaren Resultaten gelangt.

Als ich nach der Vorschrift von Lux Piperonal und Phenybrenztraubensäure in konzentrierter Salzsäure suspendiert durch gasförmige Salzsäure zu kondensieren suchte, blieben beide Generatoren unverändert. Erst als ich auf die Eisessiglösung der beiden Körper gasförmige Salzsäure einwirken liess, trat die Kondensation ein.

Das entstandene Reaktionsprodukt besteht aus zwei stereoisomeren α Oxolatonen, welche sich sowohl durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol als durch die krystallographische Untersuchung als verschieden erweisen.

Trotz der deutlichen Unterschiede liegen genau, wie bei den stereoisomeren Lactonen von *Fedorowsky* die Schmelzpunkte sehr nahe bei einander bei 205° und 208°.

Bei den von *Kehren* aufgefundenen stereoisomeren Lactonen ist der Unterschied in den Schmelzpunkten etwas grösser; das eine Lacton krystallisiert in grossen durchsichtigen Tafeln vom Schmelzpunkt 186°, das andere dagegen in langen Nadeln, welche bei 198° schmelzen. Das hochschmelzende Lacton lässt sich durch Kochen mit Eisessig in das niedrig schmelzende umwandeln.

Wie oben auseinandergesetzt können zwei stereoisomere α Oxolactone nur dann existieren, wenn dieselben durch die Konstitution

$$\begin{array}{ccc} R & & R' \\ | & & | \\ CH & \text{———} & CH \\ | & & | \\ CO & & O \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & CO & \end{array}$$

ausgedrückt werden. Das heisst, wenn sie tatsächlich in der Ketonformel existieren. Der Umstand also, dass es gelungen ist, bereits

in drei Fällen solche stereoisomere *α* Oxolactone zu erhalten, beweist, dass dieselben die obige Konstitution besitzen und schliesst die Enolformel aus.

Da nun aber alle Derivate einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigen als die Oxolactone, so lag noch die Möglichkeit vor, dass beim Übergang der Oxolactone in ihre Derivate ein Übergang stattfände in Abkömmlinge der Enolform.

```
 R       R'          R       R'
 |       |           |       |
 CH ---- CH  --->    C ----- CH
 |       |          ||       |
 CO      O         ROC       O
   \    /             \     /
    CO                  CO
```

Alsdann musste man erwarten, aus den stereoisomeren Oxolactonen identische Abkömmlinge zu erhalten.

Die Untersuchung hat aber gelehrt, dass sowohl die von mir als die von *Kehren* im hiesigen Institut dargestellten Acetyl- und Benzoylverbindungen der stereoisomeren *α* Oxolactone unter sich verschieden sind. Bei den Acetyl- und Benzoylverbindungen meiner Oxolactone liegen die Schmelzpunkte nur um wenige Grade auseinander, dagegen liegen dieselben bei den entsprechenden Verbindungen von *Kehren* um mehr als 10° auseinander. In allen Fällen zeigen sie aber äusserlich die entschiedenste Verschiedenheit. Damit ist der Beweis geliefert, dass sich auch die Abkömmlinge der Oxolactone von der Ketonformel ableiten, dass also die eingetretenen Radicale in den Derivaten an Kohlenstoff gebunden sind.

```
       R       R'
       |       |
 R' -- C ----- CH
       |       |
       CO      O
         \    /
          CO
```

Während nun *Fedorowsky* aus seinen stereoisomeren *α* Oxolactonen je zwei stereoisomere *α* Hydroxylactone erhalten konnte, gelang es sowohl *Kehren* als mir, aus den beiden stereoisomeren *α* Oxolactonen nur je ein Hydroxylacton zu erhalten.

Es findet hier also eine Ausnahme statt von der von *Erlenmeyer* ausgesprochenen Regel, dass bei der Addition gewöhnlich

alle denkbaren stereoisomeren Modifikationen gebildet werden. Vor der Aufstellung dieser Regel waren bereits einige Ausnahmen bekannt.

Es kann kaum zweifelhaft sein, dass die Selection durch die im Molekül vorhandenen Radicale verursacht wird.

Soweit also die stereochemischen Ergebnisse.

Was weiter das Studium der Umlagerungsreaktionen der α Hydroxylactone und das Studium der Reduktion der α Oxolactone mit Zink und Eisessig anbelangt, so bin ich dabei zu den folgenden Resultaten gelangt.

Leider konnte die erste Reaktion aus Mangel an Material nur an dem einen Hydroxylacton studiert werden.

Durch Acetanhydrid und Schwefelsäure wird das Hydroxylacton acetyliert.

Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht ein ungesättigtes Lacton und bei weiterem Kochen aus diesem die γ Ketonsäure der Formel

$$H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 - CO - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - COOH$$

Bei der Zinkreduktion wurde auch hier die ungesättigte Säure der Formel

$$H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 - CH = \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}} - CHOH - COOH$$

erhalten, die beim Kochen mit Salzsäure in das ungesättigte Lacton und die γ Ketonsäure übergeht.

Auf Grund der Untersuchung von *Kehren* ist sehr wahrscheinlich, dass das entstandene Lacton auch in dem Falle ein $\beta.\gamma$ ungesättigtes Lacton vorstellt. Leider waren die Ausbeuten zu gering, um diese Frage sicher zu entscheiden.

Ähnlich wie *Erlenmeyer jun.* durch Destillation aus dem Diphenyl-α oxobutyrolacton unter Abspaltung von CO und CO_2 Stilben erhielt, habe ich versucht, aus meinem α Oxolacton das zugehörige Stilben zu erhalten.

Wie die Untersuchungen von *Lattermann* und *Kehren* zeigten, lässt sich diese Reaktion mit Leichtigkeit verwirklichen bei den α Oxolactonen der Formeln:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_6H_4OCH_3 \\ | & & | \\ CH & — & CH \\ | & & | \\ CO & & O \\ & \diagdown \; CO \; \diagup & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_6H_4C_3H_7 \\ | & & | \\ CH & — & CH \\ | & & | \\ CO & & O \\ & \diagdown \; CO \; \diagup & \end{array}$$

dieselben ergaben

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_6H_4OCH_3 \\ | & & | \\ C & = & CH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_6H_4C_3H_7 \\ | & & \\ CH & = & CH \end{array}$$

Bei meinen Oxolactonen fand jedoch, wie die sehr dunkle Färbung zeigte, tiefer greifende Zersetzung statt und ich konnte nur mit Mühe etwas von dem erwarteten Stilben abscheiden.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Phenylcyanbrenztraubensäureesters.

Nach Angaben von *Erlenmeyer jun.*[1]) wurde dieser Ester durch Kondensation von Bencylcyanid und Oxalester dargestellt.

Die aequimolekularen Mengen Benzylcyanid und Oxalester wurden miteinander gemischt und dazu die nötige Menge Natriumalkoholat, in absolutem Alkohol gelöst, gegeben. Es tritt beim Zusammenbringen Erwärmung ein; deshalb wurde mit Wasser gekühlt und dann 72 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbt sich nach und nach gelbrot, wird trüb, undurchsichtig und sehr dickflüssig. Nach der angegebenen Zeit wurde mit soviel Wasser versetzt, dass sich der anfangs ausscheidende Körper, das Natriumsalz des Esters, wieder löste. Nun wurde partiell mit Salzsäure gefällt, um die Verunreinigungen möglichst in die erste Fraktion zu bringen. Der Niederschlag der ersten Fraktion war stark gefärbt. Er wurde abfiltriert, ausgewaschen und durch nochmaliges Auflösen und Ausfällen gereinigt. Es wurde dann weiter so viel Salzsäure zugegeben, um alles auszufällen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, ausgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet.

117 gr. Benzylcyanid und 146 gr. Oxalester lieferten 180 gr. Ester.

Darstellung von Phenylbrenztraubensäure.

Anfangs verfuhr ich so, dass ich den Ester in konz. salzsaurer Lösung mit Salzsäuregas sättigte und den festen Körper, der sich bildete, mit verd. Salzsäure weiter kochte, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelte. Dann wurde die heisse Lösung filtriert

---

[1]) Ann. 271. 173.

und beim Erkalten schieden sich schöne, gelb gefärbte Blättchen der Phenylbrenztraubensäure ab. Bei der mit dieser Säure angesetzten Kondensation zeigte es sich aber späterhin, dass der Ester durch Kochen mit Salzsäure nicht genügend verseift war, und dass sich grossenteils ein stickstoffhaltiges Zwischenprodukt gebildet hatte, dessen Schmelzpunkt bei 214° lag. (Nach den Untersuchungen von Vollhardt ist dieser Körper als ein Phenyloxymaleïnimid aufzufassen.) Dieses Imid ist ziemlich resistent und verhält sich bei den Kondensationen ganz indifferent. Man kann es sehr leicht erkennen, wenn man eine Probe der Phenylbrenztraubensäure mit ein wenig Natronlauge versetzt. Eine deutliche Rotfärbung zeigt an, dass die Säure imidhaltig ist.

Um nun ganz reine Phenylbrenztraubensäure zu erhalten, musste ich den von *Erlenmeyer jun.*[1]) bezeichneten Weg einschlagen.

100 gr. Ester wurden mit 800 ccm verd. Schwefelsäure (1 Teil conc. H_2SO_4, 2 Teile Wasser) versetzt und zwölf Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der Ester löste sich beim Erhitzen zum Teil in der Schwefelsäure auf, zum Teil schmolz er zu einem auf der Oberfläche schwimmenden Öl zusammen. Die Flüssigkeit wurde zuerst gelb, dann nach und nach farblos. Erst wenn dieser Punkt erreicht ist, darf das Erhitzen unterbrochen werden. Jetzt wurde der Kolbeninhalt in ein Becherglas gegossen. Das Öl setzte sich oben an und erstarrte zu einem Kuchen, der leicht herausgenommen werden konnte. Er wurde zerkleinert und wieder in den Kolben zurückgebracht. Aus der Flüssigkeit schied sich beim Erkalten Phenylbrenztraubensäure in schwachgelblichgefärbten Blättchen ab. Diese wurde abgesaugt und gleich weiter verarbeitet, da sie sich beim Aufbewahren zersetzt. Der Kuchen wurde mit der abgesaugten Schwefelsäure abermals einen ganzen Tag gekocht. Beim Erkalten schieden sich neue Mengen von Säure aus. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis das Öl während des Kochens krystallinisch erstarrte. Der Krystallkuchen wurde nicht weiter berücksichtigt.

Die Ausbeute betrug aus 180 gr. Phenylcyanbrenztraubensäureester 70 gr. Phenylbrenztraubensäure.

---

[1]) B. B. 27. 2222.

Kondensation von Zimmtaldehyd mit Phenylbrenztraubensäure.

10 gr. Phenylbrenztraubensäure wurden mit der aequimolekularen Menge Zimmtaldehyd mit conc. Salzsäure in einem Kolben gemischt und Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Schon beim Zugeben der Salzsäure färbte sich der Kolbeninhalt schwarz und beim Einleiten ballten sich schwarze Klumpen zusammen. Die Flüssigkeit erwärmte sich sehr stark. Nach dem Einleiten liess man den Kolben eine Woche lang stehen. Nach dieser Zeit war der Inhalt zu einem festen Kuchen erstarrt. Die Salzsäure wurde abgegossen und mit Wasser ausgewaschen. Der Kuchen wurde in einem Porzellanmörser mit wenig absolutem Alkohol angerührt, um auf diese Weise die harzigen Verunreinigungen wegzulösen. Trotzdem ich längere Zeit mit kaltem Alkohol digerierte, so ging die Masse doch nicht in Lösung.

Ich erkannte nun, dass der ganze Kuchen durchsetzt war mit gebildetem Lacton, welches von harzigem Öl umhüllt wurde.

Da blieb nichts anderes übrig, als nach und nach den ganzen Kuchen mit kaltem Alkohol in Lösung zu bringen und von dem Lacton, welches sich nach einiger Zeit auf dem Boden des Gefässes absetzte, abzufiltrieren.

Die Ausbeute war eine ganz minimale. Von zwei Versuchen, welche ich mit je 10 gr. Phenylbrenztraubensäure ansetzte, erhielt ich kaum genügend Substanz, um eine Verbrennung machen zu können.

Weitere Versuche, die ich machte, um die Ausbeute zu verbessern, hatten, trotzdem die Bedingungen variiert wurden, keinen bessern Erfolg. In Eisessiglösung war die Ausbeute gerade so gering, wie in salzsaurer Lösung und in Benzollösung fand eine Kondensation überhaupt nicht statt.

Der Körper krystallisierte aus Alkohol in schönen, weissen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt lag bei 179°.

Mit Eisenchlorid gab er Grünfärbung.

Er ist in heissem Alkohol und in Benzol leicht löslich.

Die Analyse lieferte folgende prozentische Zusammensetzung:

0,1862 gr. Substanz ergaben 0,5275 gr. CO_2
und 0,0892 gr. H_2O.



Berechnet für $C_{18}H_{14}O_{3}$:	Gefunden:
C = 77,69%	C = 77,27%
H = 5,03%	C = 5,32%

Demnach entspricht dem Körper folgende Konstitutionsformel:

```
C6 H5
|
CH —— CH — CH = CH — C6 H5
|      |
CO     O
  \   /
   CO
```

Kondensation von Furfurol mit Phenylbrenztraubensäure.

10 gr. Phenylbrenztraubensäure mit der entsprechenden Menge Furfurol in conc. salzsaurer Lösung unter Einleiten von Salzsäuregas kondensiert. Es trat starke Erwärmung ein; die Flüssigkeit färbte sich violett und nach einiger Zeit ganz schwarz. Nach vier Tagen war der Kolbeninhalt zu einer schwarzen Masse erstarrt. Diese wurde abfiltriert, getrocknet und mit heissem Benzol extrahiert.

Aus der Benzollösung erhielt man die angewandte Phenylbrenztraubensäure grossenteils unverändert wieder. Der Rückstand, eine schwarze, kohlige Masse war in keinem Lösungsmittel zu lösen.

Furfurol liess sich demnach mit Phenylbrenztraubensäure zu keinem Oxolacton kondensieren.

Kondensation von Piperonal mit Phenylbrenztraubensäure.

Aequimolekulare Mengen Phenylbrenztraubensäure und Piperonal wurden in einem Kolben mit conc. Salzsäure versetzt und mit Salzsäuregas gesättigt. Beim Einleiten fand eine starke Temperaturerhöhung statt. Nach drei Tagen zeigte eine herausgenommene und aus Alkohol umkrystallisierte Probe einen Schmelzpunkt von 138°. Das anscheinend fertige Kondensationsprodukt erschien als schön gelbliche Blättchen, welche mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung gaben. Beim weiteren Verarbeiten erwies sich der Körper als unverändert gebliebene Phenylbrenztraubensäure. Es war also keine Reaktion eingetreten.

Sehr gute Resultate wurden erhalten bei der Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf eine Lösung von Piperonal und Phenylbrenztraubensäure in Eisessig.



Das Piperonal löste sich sofort schon in der Kälte beim Hinzugeben von Eisessig, während die Phenylbrenztraubensäure sich zu Klumpen zusammenballte.

Nun wurde Salzsäuregas ziemlich rasch eingeleitet.

Schon nach einiger Zeit bemerkte ich eine schwache Erwärmung des Gemisches, welche bei weiterem Einleiten sich immer steigerte. Die vorher ungelöst gebliebene Phenylbrenztraubensäure löste sich glatt auf. Die Farbe der Lösung ging in einen rötlichen Ton über und wurde schliesslich schwarz. Das Einleiten wurde fortgesetzt bis die Flüssigkeit stark Salzsäuredämpfe entwickelte. Jetzt wurde unterbrochen und der Kolben drei Tage sich selbst überlassen. Schon vorher konnte ich erkennen, dass sich eigentümliche Krystallglobuliten in der Lösung absetzten, welche radial von einem Zentrum ausgingen. Nach zwei Tagen hatte sich im Kolben ein fester Krystallbrei abgesetzt. Die herausgenommene Probe zeigte einen Schmelzpunkt von zirka 200°. Nun wurde der ganze Kolbeninhalt verarbeitet. Der Krystallbrei abfiltriert mit Eisessig und Alkohol gewaschen. Auf dem Filter blieb eine schwach grünlich gefärbte Krystallmasse zurück. Aus der Mutterlauge wurde das gelöste Lacton durch Fällen mit Wasser gewonnen.

Das Kondensationsprodukt wurde nun aus absolutem Alkohol zu krystallisieren versucht. Es zeigte sich, dass ein Teil des Produktes beim Kochen mit absolutem Alkohol sofort in Lösung ging, während sich die grössere Menge erst nach Zugabe von mehr Lösungsmittel vollständig löste. Es lag die Annahme nahe, dass sich zwei isomere Lactone gebildet hatten. Ich machte mich nun an die Aufgabe, die beiden Isomeren zu trennen. Dies gelang auch vollständig auf folgende Weise.

Der zuerst gewonnene Krystallbrei wurde mit absolutem Alkohol aufgekocht, und die heisse Lösung rasch abgegossen, und dieser Versuch öfter wiederholt.

Aus dem Filtrat erhielt ich das leichter lösliche Lacton, während das schwerer lösliche im Rückstand blieb.

Alkohol leichter lösliches Lacton vom Schmelzpunkt 208°.

Formel $C_{17}H_{12}O_5$.

Krystallisiert in kleinen, sechsseitigen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 208° bis 209° liegt. Die Krystalle sind in kaltem Alkohol

schwer, leichter in heissem löslich. In Benzol sind sie unlöslich, in Eisessig lösen sie sich beim Erwärmen leicht auf. Die aus Eisessig ausgeschiedenen Krystalle sind jedoch immer rötlich gefärbt. Mit Eisenchlorid geben sie in alkoholischer Lösung eine schöne Grünfärbung.

Bei der Verbrennung wurden erhalten:

Aus 0,1732 gr. Substanz 0,4347 gr. CO_2
und 0,0631 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_5$:	Gefunden:
C = 68,91 %	C = 68,45 %
H = 4,05 %	H = 4,08 %.

Der Körper hat also folgende Formel:

$$C_6H_5 - CH - CH - C_6H_3 <^{O}_{O}> CH_2$$

(CH — CO, CH — O, CO und O verbunden durch CO)

Alkohol schwerer lösliches Lacton vom Schmelzpunkt 205°.

Formel $C_{17}H_{12}O_5$.

Als Lösungmittel wurde anfangs Eisessig genommen, doch da erhielt ich immer rötlich gefärbte Krystalle. Aus Essigäther dagegen wurden farblose Krystalle erhalten ebenso aus Alkohol. In Benzol ist der Körper unlöslich, löst sich dagegen beim Erwärmen in Eisessig, Essigäther, schwer in Alkohol.

Mit Eisenchlorid wurde Grünfärbung konstatiert. Der Schmelzpunkt war 205°.

Bei der Verbrennung erhielt man folgende Resultate:

0,1528 gr. Substanz ergaben 0,3862 gr. CO_2
und 0,0574 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_5$	Gefunden:
C = 68,91 %	C = 68,93 %
H = 4,05 %	H = 4,21 %.

Löslichkeitsbestimmungen der beiden Lactone 208° und 205° in absolutem Alkohol.

I. Temperatur 17°.

1 gr. Lacton vom S. P. 208° löst sich in 221,14 ccm,
1 gr. vom S. P. 205° löst sich in 547,64 cm.

II. Temperatur 100°.

1 gr. Lacton vom S. P. 208° löst sich in 39,8 ccm,
1 gr. Lacton vom S. P. 205° löst sich in 48,06 ccm.

Wenn die beiden Lactone in ihrer Löslichkeit schon sehr verschieden sind, so war doch zur weiteren Feststellung die krystallographische Untersuchung von grösster Wichtigkeit.

Optische Unterschiede der α Oxolactone 208° und 205°.

Herr Dr. *J. Söllner* vom hiesigen mineralogischen Institut unterstützte mich bei meinen optischen Untersuchungen und es sei mir an dieser Stelle gestattet, ihm für seine Freundlichkeit meinen besten Dank zu sagen.

Alkohol leichter lösliches α Oxolacton S. P. 208°.

Krystallsystem monoklin. Die Krystalle sind taflig nach der Basis und haben einen sechsseitigen Umriss. Die auftretenden Formen sind folgende: Basis, Prisma, Klinopinakoid und halbe Pyramide. Der vordere Prismenwinkel, in der Ebene der Basis gemessen, beträgt zirka 129°. Die Auslöschung auf der Basis halbiert den Prismenwinkel. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf dem Klinopinakoid. Auf der Basisfläche tritt die erste Mittellinie (die den spitzen Axenwinkel halbiert) schief aus. Sehr starke Dispersion der Axen.

Der spitze Axenwinkel ist für Thalliumlicht sehr klein. Für Lithiumlicht ist derselbe mindestens doppelt so gross, daher $v < \rho$.

Alkohol schwerer lösliches α Oxolacton S. P. 205°.

Krystallsystem monoklin. Die Krystalle sind taflig nach dem Klinopinakoid. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zum Klinopinakoid. Auf dem Klinopinakoid tritt der spitze Axenwinkel senkrecht aus.

Zum weiteren Unterschied von dem Oxolacton S. P. 208° ist hier die Dispersion der Axen eine geringe.

Hiernach ist an einer Verschiedenheit beider Lactone nicht zu zweifeln.

Auch in den Derivaten bleibt, wie die folgenden Versuche zeigen, die Isomerie erhalten.

Benzoylverbindung des in Alkohol leichter löslichen α Oxolactons.

1 gr. Lacton wurde mit der berechneten Menge Natronlauge in einem Mörser zu einem Brei angerührt, wobei sich die in Natronlauge schwer lösliche Natriumverbindung des Lactons bildete.

Nun wurde die berechnete Menge Benzoylchlorid zugegeben und lange durchgeknetet. Die anfangs klebrige Masse wurde schlieslich ganz bröcklig. Sie wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Sie löste sich sehr schwer und fiel als feines Krystallpulver aus. Der Schmelzpunkt lag bei 179°.

Die Analyse ergab folgende prozentische Zusammensetzung:

0,1508 gr. Substanz ergaben 0,3991 gr. CO_2
und 0,0576 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_8O_6$:	Gefunden:
C = 72,00 %	C = 72,16 %
H = 4,00 %	H = 4,28 %.

Benzoylverbindung des in Alkohol schwerer löslichen α Oxolactons.

Die Darstellungsweise ist die gleiche, wie bei der vorher beschriebenen Benzoylverbindung.

Das in Alkohol schwer lösliche Produkt offenbarte sich als etwas rötlich gefärbtes Krystallpulver, dessen Schmelzpunkt bei 172° lag.

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,1588 gr. Subst. ergaben 0,4209 gr. CO_2
und 0,0571 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{18}O_6$:	Gefunden:
C = 72,00 %	C = 72,28 %
C = 4,00 %	H = 4,03 %.

Acetylverbindung des in Alkohol leichter löslichen Oxolactons.

0,5 gr. Lacton wurden mit wenig Acetanhydrid in einem Kolben am Rückflusskühler erhitzt bis Alles in Lösung ging. Dann wurde noch weiter zehn Minuten gekocht. Die Flüssigkeit färbte

sich beim Erkalten dunkel. Die syrupartige Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und mit einem Glasstab gerührt. Das Öl erstarrte zu einer weissen Krystallmasse. Aus Alkohol umkrystallisiert fielen schöne, weisse Nadeln aus. Der Schmelzpunkt lag bei 135°. Diese sind in Alkohol und Benzol in der Hitze ziemlich leicht löslich.

Die Analyse ergab folgende prozentische Zusammensetzung:

0,1521 gr. Substanz ergaben 0,3772 gr. CO_2
und 0,0588 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5$:	Gefunden:
C = 67,45 %	C = 67,63 %
H = 4,14 %	H = 4,32 %

Acetylverbindung des in Alkohol schwerer löslichen α Oxolactons.

Die Darstellungsweise ist analog der beim vorigen Lacton beschriebenen. Das Öl erstarrte zu einer klebrigen Masse, welche aus absolutem Alkohol mehreremals umkrystallisiert werden musste. Die Krystalle waren seidenartig glänzende Blättchen mit einem rötlichen Schimmer.

Der Schmelzpunkt war 130°.

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,1244 gr. Substanz ergaben 0,3092 gr. CO_2
und 0,0465 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5$:	Gefunden:
C = 67,45 %	C = 67,78 %
H = 4,14 %	H = 4,19 %

Reduktion des niedriger schmelzenden Oxolactons 205° mit vierprozentigem Natriumamalgam.

Bei der Reduktion wurde wie folgt verfahren:

6 gr. reines Lacton wurden fein pulverisiert, in Wasser suspendiert und mit dem zwölffachen der theoretisch berechneten Menge Natriumamalgam (4 %) unter Abkühlung nach und nach versetzt. In dem Masse, wie die Flüssigkeit alkalisch wurde, löste sich das Lacton auf. Die überschüssige Natronlauge wurde fortwährend mit verdünnter Salzsäure bis auf eine geringe Menge ab-

gestumpft, so dass die Lösung immer schwach alkalisch blieb. Mit Hülfe der Eisenchloridreaktion wurde geprüft, ob alle Substanz reduziert sei.

Zu dem Zwecke wurde etwas von der alkalischen Lösung in ein Reagenzglas gegossen, mit Salzsäure die Lactone ausgefällt, abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen.

Der Niederschlag auf dem Filter wurde in Alkohol gelöst und mit Eisenchloridlösung behandelt. Ist noch unreduzierte Substanz vorhanden, so erzeugt Eisenchloridlösung eine intensive Grünfärbung.

Nach vollendeter Reaktion wurde vom Quecksilber abgegossen, filtriert, mit Salzsäure angesäuert. Es bildete sich eine milchige Trübung und an den Gefässwänden blieb ein gelber Syrup hängen. Die trübe Lösung wurde in ein anderes Becherglas gegossen und einige Zeit stehen gelassen.

Der Syrup wurde aus Alkohol und Benzol zu krystallisieren versucht, doch gelang es nicht, aus diesem eine krystallinische Substanz zu isolieren. Das Filtrat wurde etwa 10 mal ausgeäthert; nach dem Abdestillieren des Aethers erhielt man als Rückstand einige Tropfen braunes Öl, welches nicht weiter untersucht werden konnte. Auch bei einer zweiten Reduktion, welche in derselben Weise ausgeführt wurde, war der Erfolg nicht besser.

Bei beiden Reduktionen aber hatte ich genau übereinstimmend die folgenden Beobachtungen gemacht, welche mich auf den richtigen Weg führten.

Die während der Reduktion herausgenommenen Proben zeigten, je länger das Natriumamalgam eingewirkt hatte, eine immer schwächer werdende Grünfärbung, wonach auf das stetige Fortschreiten der Reduktion zu schliessen war. Besonders auffällig aber war die Erscheinung, dass bei der Anwendung der obigen Mengenverhältnisse nach drei Stunden sich eine starke Erwärmung geltend machte, welche verbunden war mit einer sehr heftigen Wasserstoffentwicklung, so dass man den Eindruck gewann, dass nach dieser Zeit die Reduktion ihr Ende erreicht habe. Diese Annahme wurde noch gestützt durch die Beobachtung, dass die nach dieser Zeit erhaltenen Fällungen krystallinisch waren, während man später nur schmierige Ausscheidungen erhielt, so dass man daraus schliessen konnte, dass auf das zuerst gebildete Reduktionsprodukt die Natronlauge oder auch der Wasserstoff in ungünstiger Weise einwirke.

Auf Grund dieser Wahrnehmungen kam ich auf den Gedanken, die Reaktion zu unterbrechen und eventuell gebildetes Reduktionsprodukt von dem unreduziert gebliebenen Oxolacton zu trennen.

Die Trennung konnte nur auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten dieser beiden Köper in Wasser beruhen.

Das Oxolacton ist in Wasser unlöslich und fällt aus der alkalischen Lösung bei Zugabe von Salzsäure sofort aus; das Hydroxylacton fällt erst bei längerem Stehen aus.

Auf diesem Prinzip beruhen die folgenden Versuche, welche zu dem gewünschten Resultate führten. 5 gr. Oxolacton wurden mit dem fünffachen der theoretisch berechneten Menge Natriumamalgam reduziert.

Nach Verbrauch des Natriumamalgams zeigte die herausgenommene Probe noch deutliche Grünfärbung. Es wurde vom Quecksilber abgegossen, filtriert und mit Salzsäure gefällt.

Es fiel ein rötlichgelber Niederschlag aus, welcher sich beim Umrühren mit dem Glasstab zu einem etwas klebrigen Klumpen zusammenballte. Dieser konnte leicht herausgenommen werden. Im Vacuum erstarrte der Klumpen zu einer porösen Masse, welche leicht pulverisiert werden konnte und mit Eisenchlorid deutliche Grünfärbung gab. Dieses demnach unreduziert gebliebene Lacton wurde mit Wasser aufgeschlemmt und mit Natriumamalgam weiter reduziert. Das Filtrat, anfangs klar, trübte sich nach einiger Zeit und nach 24 Stunden fiel ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert, ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde.

Die Krystalle, schöne weisse Nadeln, schmelzen bei 153° und geben mit Eisenchlorid keine Grünfärbung.

Sie sind in heissem Alkohol, in Benzol und Chloroform ziemlich leicht löslich.

Die Analyse ergab:

0,1675 gr. Substanz ergaben 0,4222 gr. CO_2
und 0,0726 gr. H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_5$:	Gefunden:
C = 68,48 %	C = 68,74 %
H = 4,70 %	H = 4,81 %

Dem Körper entspricht demnach folgende Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \underset{|}{C}H - \underset{|}{C}H - C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 \\ \quad\;\; CHOH \;\; O \\ \qquad\;\; \diagdown \;\; \diagup \\ \qquad\quad CO \end{array}$$

Von 10 gr. Oxolacton erhielt ich 1 bis $1^1/_2$ gr. Hydroxylacton.

Behandlung des Hydroxylactons 153° mit Essigsäure und konz. Schwefelsäure.

0,5 gr. Hydroxylacton S. P. 153° wurden mit wenig Acetanhydrid versetzt, so dass die Substanz nicht vollständig in Lösung ging. Dann wurde noch etwas Acetanhydrid mit 5 Tropfen Schwefelsäure vorsichtig unter Kühlung zugegossen. Die Lösung erwärmte sich sehr stark und nahm eine dunkle Farbe an. Nach dem Abkühlen wurde die ölige Flüssigkeit in Wasser gegossen und erstarrte nach längerem Umrühren mit dem Glasstab zu einem festen weissen Krystallbrei. Dieser wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es liefen weisse, glänzende Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei 116° bis 117° lag. Diese waren in Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich.

Die Analyse des Körpers ergab:

0,1567 gr. Substanz ergaben 0,3875 gr. CO_2
und 0,0707 gr. H_2O

Dieses liefert in Prozenten ausgedrückt folgende Zahlen:

$$C = 67{,}44\,\%$$
$$H = 5{,}05\,\%$$

Die Zahlen stimmen nicht auf ein ungesättigtes Lacton, wohl aber auf eine Acetylverbindung des Hydroxylactons, für die folgende Zahlen berechnet sind:

$$C = 67{,}35\,\%$$
$$H = 4{,}73\,\%$$

Die Konstitutionsformel dieses Körpers lautete demnach:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad C_6H_5 - \underset{|}{C}H - \underset{|}{C}H - C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 \\ CH_3 - CO - OCH \quad\;\; O \\ \qquad\qquad\qquad\;\; \diagdown \;\; \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\quad CO \end{array}$$

Wurde der Körper mit Natronlauge einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, mit Salzsäure angesäuert und nach dem Erkalten mit Äther extrahiert, so erhielt man den Ausgangskörper das Hydroxylacton.

Reduktion des höher schmelzenden α Oxolactons 208 ° mit vierprozentigem Natriumamalgam.

Dieses Lacton wurde nach dem schon vorher erwähnten Prinzip der partiellen Reduktion mit Natriumamalgam behandelt. Man erhielt auch hier aus absolutem Alkohol umkrystallisiert büschelartigangereihte Nadeln, die den Schmelzpunkt 155 ° zeigten. Diese Nadeln waren in Benzol und Alkohol leicht löslich. Gaben mit Eisenchlorid keine Grünfärbung.

Das Analysenresultat war folgendes:

0,1833 gr. Substanz ergaben 0,4609 gr. CO_2
und 0,0821 gr. H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_5$:	Gefunden:
C = 68,48 %	C = 68,57 %
H = 4,69 %	H = 5,02 %

Auch die Verschiedenheit der Hydroxylactone wird in ihren optischen Eigenschaften, wie folgende Untersuchungen deutlich zeigen, vollständig charakterisiert.

Optisches Verhalten der Hydroxylactone S. P. 153 ° und 155 °.

Hydroxylacton 153 °.

Krystallsystem rhombisch. Die Krystalle sind nadelförmig entwickelt. Die Auslöschung geht parallel der Längsrichtung der Nadeln. Im konvergenten Licht tritt auf einer Fläche der stumpfe Axenwinkel senkrecht aus. Die Ebene der optischen Axen geht quer zur Längsrichtung der Nadeln.

Hydroxylacton 155 °.

Krystallsystem anscheinend rhombisch. Die Krystalle sind als dünne Nadeln ausgebildet, die sich zu radialen Büscheln aggregieren. Die Auslöschung geht parallel der Längsrichtung der Nadeln.

Im konvergenten Licht tritt auf einer Fläche eine Axe nahezu senkrecht aus.

Die Ebene der optischen Axen steht nahezu senkrecht auf der Längsrichtung der Nadeln.

Acetylverbindung vom Hydroxylacton 153 °.

Krystallsystem rhombisch. Die Krystalle sind taflig nach der Basis. Der Umriss der Tafelfläche ist rhombisch. Der stumpfe Prismenwinkel beträgt 118 °. Die Auslöschung verläuft diagonal. Die optische Axenebene geht parallel dem Brachypinakoid. Auf der Basis selbst tritt die spitze Bisectrix senkrecht aus.

Umlagerung des Hydroxylactons vom S. P. 153 ° mit Salzsäure in die γ Ketonsäure.

0,5 gr. Hydroxylacton wurden mit verdünnter Salzsäure in einem Kolben am Rückflusskühler gekocht. Die Substanz schmolz zuerst unter Wasser und löste sich nach und nach. Es bildeten sich kleine braune Ölkügelchen am Boden des Gefässes, welche auch das starke Stossen beim Kochen verursachten. Auf der Oberfläche zeigte sich eine ölige Schicht, die beim Erkalten fest wurde.

Nach einem Zeitraum von 10 Stunden wurde das Erhitzen unterbrochen.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen konnte das Reaktionsprodukt enthalten: erstens ungesättigtes Lacton, zweitens eine Ketonsäure, drittens unverändertes Hydroxylacton.

Es wurde wie folgt verfahren:

Der Kolbeninhalt wurde ausgeaethert. Es löste sich alles im Aether auf. Zur Untersuchung auf Säure wurde die ätherische Lösung mit Sodalösung durchgeschüttelt.

Die abgehobene Aetherlösung hinterliess nach dem Abdunsten des Aethers einen harzigen Rückstand, welcher nicht weiter untersucht werden konnte.

Die Sodalösung wurde angesäuert und mit Aether extrahiert. Nach dem Abdunsten des Aethers erstarrte der Rückstand zu einem Krystallbrei, welcher durch Umkrystallisieren aus Benzol und Alkohol gereinigt wurde.

Aus absolutem Alkohol wurden schöne, schwach gelblich gefärbte, prismenartige Krystalle erhalten, die den Schmelzpunkt 157° zeigten. Dieselben waren sauer und erwiesen sich in Benzol und Alkohol als leicht löslich.

Das Resultat der Analyse war folgendes:

0,1634 gr. Substanz ergaben 0,4109 gr. CO_2
und 0,0694 gr. H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_5$:	Gefunden:
C = 68,48 %	C = 68,59 %
H = 4,69 %	H = 4,76 %

Auf Grund der Ergebnisse des nächst beschriebenen Versuches ist der Körper eine γ Ketonsäure von folgender Konstitution:

$$C_6H_5 - \underset{\underset{\displaystyle COOH}{|}}{\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{CH}}} - CO - C_6H_3 {<}^{O}_{O}{>} CH_2$$

Herr Dr. *J. Söllner* übernahm es, die Krystalle optisch zu untersuchen und teilte mir darüber folgendes mit:

Krystallsystem: monoklin.

Die schwach gelblich gefärbten, durchsichtigen Kryställchen sind taflig nach dem Klinopinakoid ausgebildet und zugleich gestreckt nach der c. Axe. $\infty \bar{P} \infty$ und $^1/_2$ P treten nur als ganz schmale Flächen auf. Die Flächen sind glatt und glänzend und geben namentlich bei den kleinen ca. 2 mm grossen Kryställchen ausgezeichnete Reflexe.

Auf $\infty \grave{P} \infty$ beträgt die Auslöschungsschiefe im spitzen Winkel β gegen die c. Axe zirka 25° für Natriumlicht. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf $\infty P \infty$ und ist 65° gegen die c. Axe im stumpfen Winkel β geneigt.

Auf $\infty \grave{P} \infty$ tritt eine Bisectrix aus.

Umlagerung des Hydroxylactons 153° in das ungesättigte Lacton.

Es wurden $1^1/_2$ gr. Hydroxylacton mit verd. Salzsäure versetzt und fünf Stunden lang am Rückflusskühler gekocht.

Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt ausgeäthert.

Da zeigte es sich, dass ein Teil des im Kolben befindlichen Niederschlages nicht in Lösung ging, sondern am Boden des Scheidetrichters als unlösliches, weisses Pulver zurückblieb. Dieses wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert, in welchem es sich sehr schwer löste.

Die Krystalle waren farblose, weisse Blättchen und zeigten den Schmelzpunkt 183°. Sie waren in Alkohol und Benzol schwer löslich.

Die Verbrennung zeigte folgendes Resultat:

0,1469 gr. Substanz ergaben 0,3913 gr. CO_2
und 0,0594 gr. H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C = 72,85 %	C = 72,65 %
H = 4,28 %	H = 4,53 %

Der Körper hatte daher die Konstitutionsformel eines ungesättigten α. β

```
C6H5 — C - — CH - C6H3<O>CH2
       ||     |       O
       CH     O
         \   /
          CO
```

oder β. γ Lactons

```
C6H5 — C ═══ ═CH — C6H3<O>CH2
       |      |        O
       CH     O
         \   /
          CO
```

Die ätherische Lösung wurde mit Soda versetzt. Die Schichten im Scheidetrichter getrennt.

Die Aetherlösung wurde abgedunstet und ergab einen harzigen Rückstand, der nicht mehr untersucht werden konnte.

Die Sodalösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die auskrystallisierten Prismen erwiesen sich als identisch mit der vorher beschriebenen Ketonsäure.

Das Resultat dieser Umlagerung des Hydroxylactons ist zusammengesetzt folgendes:

Es gelang durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, das Hydroxylacton nach fünf Stunden in das ungesättigte Lacton und

nach zehn Stunden fast vollständig in die γ Ketonsäure zu überführen und daraus ist zu schliessen, dass die gefundene Säure folgende Konstitution besitzt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH - CO - C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Reduktion des α Oxolactons S. P. 205° durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig.

5 gr. Lacton wurden in 150 ccm Eisessig gelöst mit 15 gr. Zinkstaub versetzt und im Paraffinbad am Rückflusskühler erhitzt. Beim Kochen blieb die Lösung im Kolben hellgelb, färbte sich merkwürdigerweise beim Erkalten sofort dunkelrot. Dieser Farbenumschlag ist wahrscheinlich auf eine Oxydationserscheinung zurückzuführen.

Es wurden im Laufe der Untersuchungen verschiedene Proben angesetzt und zwar immer die wichtigste Bedingung, die Dauer des Erhitzens, variiert.

Die erste Probe wurde eine Stunde erhitzt, die zweite drei Stunden, die dritte drei Tage.

Die Verarbeitung nach dem Kochen war folgende:

Nach dem Erkalten hatte man eine Eisessiglösung und einen Zinkkuchen. Beide wurden durch Filtrieren getrennt.

Verarbeitung der Eisessiglösung.

Die dunkelrote Flüssigkeit wurde mit Wasser versetzt und es fiel ein rotbrauner Niederschlag aus. Derselbe konnte auf Grund der Untersuchungen von Lux ungesättigtes Lacton und ungesättigte Säure enthalten.

Der Niederschlag wurde mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbicarbonat versetzt und auf dem Wasserbad eine Stunde lang digeriert. Ein Teil des Niederschlages ging in Lösung. Der Rest ballte sich zu einem braunen Klumpen zusammen.

Die Lösung, welche die ungesättigte Säure in Form ihres Natriumsalzes enthalten sollte, wurde mit Salzsäure angesäuert. Es

bildete sich eine milchige Trübung und nach einiger Zeit fiel ein geringer Niederschlag aus.

Dieser wurde abfiltriert, mit Natriumbicarbonat auf dem Wasserbad digeriert, um von dem Zink zu befreien, und dann getrocknet. Das erhaltene weisse Pulver zeigte aus Chloroform umkrystallisiert den Schmelzpunkt von 147° und reagierte sauer. Die Hauptmenge des Produktes wurde später aus dem Zinkkuchen gewonnen.

Der Rückstand, der nicht mit Natriumcarbonat in Lösung gegangen war, wurde aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt etwas rötlich gefärbte Blättchen. Der Schmelzpunkt 183° liess darauf schliessen, dass es sich um dasselbe ungesättigte Lacton handeln könnte, wie dasjenige, welches bei der Umlagerung des Hydroxylactons mit Säure erhalten wurde. Die Mischprobe bestätigte diese Annahme und auch in ihren sonstigen Eigenschaften zeigten die beiden Körper vollständige Übereinstimmung.

Verarbeitung des Zinkkuchens.

Dieser wurde in der Kälte zwei Stunden mit Natronlauge extrahiert. Nun wurde von dem Zink abfiltriert und das klare Filtrat mit Salzsäure gefällt. Es setzte sich nach einiger Zeit ein weisser, flockiger Niederschlag ab, der durch öfteres Behandeln mit heisser Natriumbicarbonatlösung vom Zinksalz befreit werden musste.

Nun wurde aus Cloroform umkrystallisiert und man erhielt ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 147°, welches sich identisch erwies mit der vorher erwähnten Säure.

Das Analysenresultat war folgendes:

0,1611 gr. Substanz ergaben 0,4051 gr. CO_2
und 0,0692 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_5$:	Gefunden:
C = 68,48 %	C = 68,57 %
H = 4,69 %	H = 4,81 %.

Hieraus und aus dem Vermögen des Körpers Brom zu addieren ergab sich für denselben die folgende Konstitution:

$$C_6H_5 - \underset{\underset{\underset{COOH.}{|}}{\underset{CHOH}{|}}}{C} = CH - C_6H_3 <^{O}_{O}> CH_2$$

Leider waren die vorhandenen Mengen zu gering, um die Bromaddition weiter zu verfolgen.

Umlagerung der ungesättigten Säure S. P. 147° in das ungesättigte Lacton S. P. 183°.

0,5 gr. ungesättigte Säure wurden mit verdünnter Salzsäure versetzt und zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Man konnte ganz deutlich sehen, wie sich das weisse Pulver während des Kochens in Ölkügelchen umwandelte, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildete sich eine ölige Schicht.

Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert. Es trat dieselbe Erscheinung auf, welche auch bei der Salzsäureumlagerung des Hydroxylactons 153° beobachtet wurde. Ein Teil des Niederschlages ging nämlich nicht in die Aetherlösung, sondern blieb als weisses Pulver zurück.

Dasselbe wurde abfiltriert.

Aus Alkohol umkrystallisiert zeigte dieser Körper den Schmelzpunkt 183°.

Wie die vorgenommene Mischprobe erwies, war er identisch mit dem ungesättigten Lacton 183°, welches bei der Salzsäureumlagerung des Hydroxylactons 153° erhalten wurde.

Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung geschüttelt. Die Aetherlösung gab keinen Rückstand. Aus der Sodalösung erhielt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure eine Trübung.

Es wurde ausgeäthert. Der Aether abgedunstet und der Rückstand, aus Alkohol unkrystallisiert, ergab taflige Krystalle, die den Schmelzpunkt 157° zeigten. Der Körper erwies sich identisch mit der aus der Salzsäureumlagerung des Hydroxylactons 153° erhaltenen γ Ketonsäure.

Das Resultat dieses Versuches war zusammengefasst folgendes:

Die ungesättigte Säure 147° liess sich durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in erster Phase umlagern in das ungesättigte Lacton S. P. 183°, in zweiter Phase in die γ Ketonsäure S. P. 157°.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Bei der vorliegenden Arbeit wurde die Bildung der *α* Oxolactone

a) durch Kondensation von Zimmtaldehyd mit Phenylbrenztraubensäure;

b) durch Kondensation von Furfurol mit Phenylbrenztraubensäure;

c) durch Kondensation von Piperonal mit Phenylbrenztraubensäure

untersucht.

a) Die Kondensation von Zimmtaldehyd mit Phenylbrenztraubensäure lieferte ein *α* Oxolacton von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \underset{\underset{\displaystyle CO \searrow}{|}}{CH} - \underset{\underset{\displaystyle O \swarrow}{|}}{CH} - CH = CH - C_6H_5 \\ \qquad\qquad CO \end{array}$$

b) Die Kondensation von Furfürol mit Phenylbrenztraubensäure lieferte kein fassbares Resultat.

c) Die Kondensation von Piperonal mit Phenylbrenztraubensäure lieferte zwei stereoisomere *α* Oxolactone S. P. 205°

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \underset{\underset{\displaystyle CO \searrow}{|}}{CH} - \underset{\underset{\displaystyle O \swarrow}{|}}{CH} - C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 \\ \qquad\qquad CO \end{array}$$

und

$$\begin{array}{l} CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 - \underset{\underset{\displaystyle O \searrow}{|}}{CH} - \underset{\underset{\displaystyle CO \swarrow}{|}}{CH} - C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CO \end{array}$$

S. P. 308°

welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol und durch ihre krystallographische Untersuchung als verschieden erwiesen. Die Auffindung dieser stereoisomeren *α* Oxolactone ist von entscheidender Bedeutung für die Beurteilung der Konsti-

tutionsformel der *α* Oxolactone, denn nur unter der Annahme, dass die *α* Oxolactone die Ketonformel besitzen sind zwei stereoisomere Modifikationen gegeben und dadurch ist die für die Oxolactone öfter herangezogene Enolform widerlegt. Es war noch die Möglichkeit gegeben, dass die Derivate der stereoisomeren *α* Oxolactone sich von der Enolformel ableiteten, aber in dem Falle hätten bei Einführung der Radikale identische Abkömmlinge entstehen müssen.

Die Untersuchung zeigte, dass die erhaltenen Acetyl- und Benzoylverbindungen verschieden sind, so dass dieselben durch die allgemeine Formel

```
             R       R
             |       |
    R''CO . C ----- CH
             |       |
            CO       O
              \     /
                CO
```

ausgedrückt werden müssen.

2. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wurde aus den beiden stereoisomeren *α* Oxolactonen je ein Hydroxylacton erhalten.

```
C6H5 — CH ——————— CH — C6H3<O>CH2
        |          |      O
   HO\  C·.        O                S. P. 153°
         ·  H     /
          \      /
            CO
```

und

```
CH2<O>C6H3 — CH ——— CH — C6H5
     O        |      |
              O    .·C·.·OH       S. P. 155°.
               \  H·  ·
                \    ·
                  CO
```

3. Das eine Hydroxylacton S. P. 153° wurde auf seine Umwandlungsreaktionen genauer untersucht.

Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure wurde eine Acetylverbindung erhalten.

```
        C6H5 — CH ——— CH — C6H3<O>CH2
                |                O
CH3   CO — O   CH       O
                 \     /
                   CO
```

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entstand in erster Phase ein *β. γ* ungesättigtes Lacton S. P. 183°.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \underset{\substack{| \\ CH}}{C} = \underset{\substack{| \\ O}}{CH} - C_6H_3 {<}^{O}_{O}{>} CH_2 \\ \qquad\quad \diagdown \; \diagup \\ \qquad\quad\;\; CO \end{array}$$

in zweiten Phase eine γ Ketonsäure

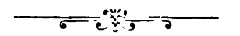
$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CO - C_6H_3 {<}^{O}_{O}{>} CH_2 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\; CH_2 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\; COOH. \end{array}$$

4. Die Reduktion des α Oxolactons S. P. 205° mit Zinkstaub und Eisessig wurde untersucht und lieferte neben einer $\beta.\gamma$ ungesättigten α Hydroxysäure der Formel:

$$\begin{array}{l} H_2C {<}^{O}_{O}{>} C_6H_3 - CH = \underset{C_6H_5}{C} - CHOH - COOH \end{array}$$

das schon vorher erwähnte ungesättigte Lacton 183°.

5. Die $\beta.\gamma$ ungesättigte α Hydroxysäure liess sich durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in erster Phase umlagern in das $\beta.\gamma$ ungesättigte Lacton 183°, in zweiter in die vorhererwähnte γ Ketonsäure.




UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06789 0866

